



(43) 国際公開日 2004 年10 月28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/092285 A1

(51) 国際特許分類7:

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/005216

C09C 3/10, B41J 2/01

(22) 国際出願日:

2004 年4 月12 日 (12.04.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-108453 2003 年4 月11 日 (11.04.2003) JP 特願2003-108456 2003 年4 月11 日 (11.04.2003) JP 特願2003-108458 2003 年4 月11 日 (11.04.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1630811 東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1号 Tokyo (JP). 御国色素株式会社 (MIKUNI SHIKISO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片岡 修一 (KATAOKA, Shuichi) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏 訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式 会社内 Nagano (JP). 石本 文治 (ISHIMOTO, Bunji) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番 5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 水 谷 啓 (MIZUTANI, Akira) [JP/JP]; 〒3928502 長野県 諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式 会社内 Nagano (JP). 岡本 直樹 (OKAMOTO, Naoki) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 138-1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP). 宮崎 由昭 (MIYAZAKI, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫 県姫路市御国野町国分寺138一1 御国色素株 式会社内 Hyogo (JP). 安田 いずみ (YASUDA, Izumi) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 138-1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP). 白神 智 行 (SHIRAGA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫県 姫路市御国野町国分寺138-1 御国色素株式会 社内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 稲葉 良幸、外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒 1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タ ワー23階TMI総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

/続葉有/

- (54) Title: PIGMENT DISPERSION AND INK COMPOSITION AND INK SET BOTH CONTAINING THE SAME
- (54) 発明の名称: 顔料分散液、並びにこれを用いたインク組成物及びインクセット

(57) Abstract: A pigment dispersion which can realize an excellent gloss, bronzing prevention, and storage stability of an ink composition; an ink composition; and an ink set. The pigment dispersion is characterized by comprising at least a pigment, an aqueous medium, a hydrophobic monomer/hydrophilic monomer copolymer resin, and a urethane resin. The ink composition is characterized by comprising at least the pigment dispersion and an aqueous medium. The ink set is characterized by including the ink composition.

(57) 要約:

本発明は、優れた光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を実現することのできる顔料分散液、インク組成物、及びインクセットを提供することを目的とする。本発明は、顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含むことを特徴とする顔料分散液、並びに、前記顔料分散液と水性媒体とを少なくとも含有してなることを特徴とするインク組成物、及び、前記インク組成物を少なくとも備えてなることを特徴とするインクセットを提供するものである。

WO 2004/092285 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

顔料分散液、並びにこれを用いたインク組成物及びインクセット

5 技術分野

10

本発明は、記録画像の優れた光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を実現することのできる顔料分散液、並びにこれを含んでなるインク組成物及び該インク組成物を備えてなるインクセットに関し、特にカラー画像の優れた光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を実現することのできる顔料分散液、並びにこれを含んでなるインク組成物及び該インク組成物を備えてなるインクセットに関する。

背景技術

従来から、インクジェット記録用インクや筆記具用インク等の着色剤として、 その耐水性や耐光性等の堅牢性に優れることから、顔料が多数利用されている。 顔料は水への溶解性がないため、インク組成物に使用する際には顔料を水中に 微粒子で安定に分散することが重要である。このような顔料を着色剤とするインク組成物は一般に、顔料を水に濡れやすくし、顔料の沈降を防止する等の観点から、顔料と液媒体と分散剤からなる混合物を分散機等で分散処理を行うことにより顔料分散液を調製し、該顔料分散液に必要に応じて各種添加剤を添加して製造されている。このように、インク組成物を製造するに際して、顔料は、顔料分散液の状態として用いられることが多く、特にインク組成物とした際の特性に影響を与えることから、顔料分散液に関する種々の技術が開発されている(例えば、米国特許第5696182号明細書参照)。

25 しかし、これまでの顔料分散液では、インク組成物として調製した際に、それによって形成されるカラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性の同時成立を実現できていない。すなわち、これまでの顔料分散液を調製して得られるインク組成物では、カラー画像の光沢性が十分ではなく、また、吐出された顔料の粒度分布により、見る角度によって記録表面がブロン



ズ色に呈色する、いわゆるブロンズ化と呼ばれる現象が発生して高画質が実現 できず、さらに、インク組成物の保存安定性も十分ではなかった。

従って、本発明の課題は、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有するカラー画像形成のための優れた保存安定性を有するインク組成物を調製することのできる顔料分散液を提供することにある。また、本発明の別の課題は、このような顔料分散液を用いて、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有するカラー画像を形成することのできる優れた保存安定性を有するインク組成物及びインクセットを提供することにある。

10 発明の開示

5

15

20

本発明者等は、鋭意研究した結果、次に示す a ~ c の顔料分散液それぞれが、 前記課題を解決し得ることの知見を得た。

a: 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含む顔料分散液であって、前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂は、1/2~2/1の重量比(前者/後者)である顔料分散液。

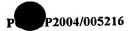
b: 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含む顔料分散液であって、前記共重合樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10~50重量部であり、前記ウレタン樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10~40重量部である顔料分散液。

c: 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含む顔料分散液であって、前記共重合樹脂の酸価は、50~320である顔料分散液。

25 本発明は、前記知見に基づきなされたもので、顔料と、水性媒体と、疎水性 モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも 含む顔料分散液を提供することにより、前記課題を解決したものである。

また、本発明は、下記A~Cの顔料分散液を好ましく提供する。

A: 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂



と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂は、 $1/2\sim2/1$ の重量比(前者/後者)であることを特徴とする顔料分散液。

B: 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂 5 と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂の含有量は、前記顔 料100重量部に対して10~50重量部であり、前記ウレタン樹脂の含有量 は、前記顔料100重量部に対して10~40重量部である顔料分散液。

C: 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂の酸価は、50~320である顔料分散液顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマー

との共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂の酸価は、50~320である顔料分散液。

また、本発明は、前記顔料分散液と水性媒体とを少なくとも含有してなることを特徴とするインク組成物を提供することにより、前記別の課題を解決したものである。

更に、本発明は、前記インク組成物を少なくとも備えてなることを特徴とするインクセットを提供することによっても、前記別の課題を解決したものである。

20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づいて詳細に説明する。

実施形態A

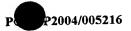
(顔料分散液)

本実施形態Aの顔料分散液は、顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水 25 性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重 合樹脂及び前記ウレタン樹脂は、1/2~2/1の重量比(前者/後者)から なるものである。

このように、本実施形態Aの顔料分散液は、2種の特定樹脂を特定の重量比で含有させることにより、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有する画像形

10

15



成のための優れた保存安定性を有するインク組成物の調製を可能とし、ひいては、記録画像の光沢性、ブロンズ防止性の他、吐出安定性、目詰まり防止性、発色安定性や銀塩に匹敵する高画質を実現したものである。本実施形態Aの顔料分散液は、上記のように記録画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立させることができ、中でも、特に光沢性は極めて良好である。

また、本実施形態Aにおいては、後述するように、顔料として有機顔料を用いた場合には、特にカラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を向上させるためのインク組成物を調製することができ、ひいては、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止性の他、吐出安定性、目詰まり防止性、発色安定性や銀塩に匹敵する高画質を実現することができる。

尚、本明細書において、樹脂の重量は、全て固形分換算量を示す。

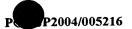
上記疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂(例えば、スチレンー アクリル酸樹脂である)は、顔料を分散させるための分散用樹脂として主に機能する。当該共重合樹脂は、顔料に吸着して分散性を向上させる。上記ウレタン樹脂は、記録画像の光沢性向上や密着性向上や経時安定性向上のための定着用樹脂として主に機能する。

疎水性モノマーの具体例としては、たとえばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、nープロピルアクリレート、iso クリレート、nープロピルメタクリレート、iso ープロピルメタクリレート、nーブチルアクリレート、iso ープロピルメタクリレート、nーブチルアクリレート、nーブチルアクリレート、secーブチルアクリレート、secーブチルアクリレート、tertーブチルアクリレート、tertーブチルメタクリレート、nーへキシルアクリレート、nーネクチルアクリレート、nーネクチルアクリレート、2ーエチルへキシルアクリレート、2ーエチルへキシルアクリレート、2ーエチルへキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、2ーヒドロキシエチルアクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、2ーヒドロキシプロ

ピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ジメチルアミ ノエチルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチ ルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、グ リシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアクリレート、ア リルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリ 5 レート、フェニルアクリレート、フエニルメタクリレート、ノニルフェニルア クリレート、ノニルフェニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジ ルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメ タクリレート、ボルニルアクリレート、ボルニルメタクリレート、1,3-ブタ ンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブ 10 タンジオールジアクリレート、1,4ーブタンジオールジメタクリレート、エチ レングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエ チレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、 トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリ 15 レート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコー ルジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレン グリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6 ーヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレー ト、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタ 20 クリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロ パントリメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリ レート、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエンなどをあげることができ る。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

親水性モノマーの具体例としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マ 25 レイン酸、イタコン酸などをあげることができる。

前記疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂(以下、単に「共重合樹脂」ともいう)は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合樹脂、スチレンーメチル



スチレンー(メタ)アクリル酸共重合樹脂、又はスチレンーマレイン酸共重合樹脂、(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合樹脂、又はスチレンー(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合樹脂の少なくともいずれかであることが好ましい。

- 5 前記共重合樹脂は、スチレンと、アクリル酸又はアクリル酸のエステルと、 を反応して得られる重合体を含む樹脂(スチレンーアクリル酸樹脂)であって もよい。あるいは、前記共重合樹脂は、アクリル酸系水溶性樹脂であってもよ い。またはこれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩であってもよ い。
- 10 上記ウレタン樹脂は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、ウレタン結合及び/又はアミド結合と、酸性基と、を有する樹脂であることが好ましい。

ウレタン樹脂とは、ジイソシアネート化合物と、ジオール化合物と、を反応 15 して得られる重合体を含む樹脂である。

ジイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート化合物、トルイレンジイソシアネート、フェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物、これらの変性物が挙げられる。

ジオール化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル系、ポリエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート等のポリエステル系、ポリカーボネート系が挙げられる。

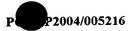
前記ウレタン樹脂は、カルボキシル基を有することが好ましい。

25 前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂の重量比(前者/後者)は、1/2~2/1が好ましいが、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、1/1.5~1.5/1であることが一層好ましい。

前記顔料の固形分と、顔料以外の固形分と、の重量比(前者/後者)は、カ

15

20



ラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、100/20~100/80であることが好ましい。

前記共重合樹脂の含有量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、前記顔料100重量部に対して、好ましくは10~50重量部であり、一層好ましくは10~35重量部である。

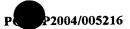
前記ウレタン樹脂の含有量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像 を形成できる観点からは、前記顔料100重量部に対して、好ましくは10~40重量部であり、一層好ましくは10~35重量部である。

前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂の合計量は、前記顔料100重量部に対して、90重量部以下(さらに好ましくは70重量部以下)となるように用いられることが、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに光沢性に一層優れたカラー画像を形成できる点で好ましい。

前記共重合樹脂の酸価は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは50~320であり、一層好ましくは100~250である。

前記ウレタン樹脂の酸価は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは10~300であり、一層好ましくは20~100である。

25 なお、酸価は、樹脂1gを中和させるのに必要なKOHのmg量である。 前記共重合樹脂の重量平均分子量(Mw)は、カラー画像の光沢性、ブロン ズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れ たカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは2,000~3万であり、 より好ましくは2,000~2万である。



前記ウレタン樹脂の架橋前の重量平均分子量(Mw)は、カラー画像の光沢性、プロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは100~20万であり、より好ましくは100~5万である。Mwは、例えば、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定する。

前記共重合樹脂のガラス転移温度(Tg;JISK6900に従い測定)は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは30 \mathbb{C} 以上であり、一層好ましくは50 \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C}

10 前記ウレタン樹脂のガラス転移温度(Tg; JIS K6900に従い測定) は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両 立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ま しくは-50~200℃であり、一層好ましくは-50~100℃である。

前記共重合樹脂は、本実施形態Aの顔料分散液中において顔料に吸着している場合と、遊離している場合と、があり、カラー画像の光沢性、プロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、前記共重合樹脂の最大粒径は 0.3μ m以下であることが好ましく、平均粒径は 0.2μ m以下(さらに好ましくは 0.1μ m以下)であることが一層好ましい。

20 前記ウレタン樹脂は、本実施形態Aの顔料分散液中において微粒子状に分散している場合と、顔料に吸着している場合と、があり、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、ウレタン樹脂の最大粒径は0.3μm以下であることが好ましく、平均粒径は0.2μm以下(さらに好ましく)によりであることが一層好ましい。

なお、平均粒径とは、顔料が実際に分散液中で形成している粒子としての分散径(るい積50%径)の平均値であり、例えば、マイクロトラックUPA (Microtrac Inc.社)を使用して測定することができる。

本実施形態Aの顔料分散液に用いられる顔料としては、無機顔料及び有機顔

20



料を使用することができ、それぞれ単独又は複数種混合して用いることができる。前記無機顔料としては、例えば、酸化チタン及び酸化鉄の他に、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造されたカーボンブラックが使用できる。また、前記有機顔料としては、アゾ顔料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等を含む)、多環式顔料(例

5 不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等を含む)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料等)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック10 等が使用できる。

顔料の具体例は、本実施形態Aの顔料分散液を用いて得ようとするインク組成物の種類(色)に応じて適宜挙げられる。例えば、イエローインク組成物用の顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 12, 14, 16, 17, 73, 74, 75, 83, 93, 95, 97, 98, 109, 110, 114, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 154, 155, 180, 185等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。これらのうち、特にC. I. ピグメントイエロー74, 110, 128及び147からなる群から選ばれる1種又は2種以上を用いることが好ましい。また、マゼンタインク組成物用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド5, 7, 12, 48 (Ca), 48 (Mn), 57 (Ca), 57:1, 112, 122, 123, 168, 184, 202, 209; C. I. ピグメ

ントバイオレット19等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。

これらのうち、特にC. I. ピグメントレッド122,202,209及びC. I. ピグメントバイオレット19からなる群から選ばれる1種又は2種以上を25 用いることが好ましい。また、シアンインク組成物用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー1,2,3,15:3,15:4,15:34,16,22,60;C. I. バットブルー4,60等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。これらのうち、特にC. I. ピグメントブルー15:3及び/又は15:4を用いることが好ましく、とりわけ、C. I. ピグ

25



メントブルー15:3を用いることが好ましい。また、ブラックインク組成物用の顔料としては、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C. I. ピグメントブラック7)類、酸化鉄顔料等の無機顔料;アニリンブラック(C. I. ピグメントブラック1)等の有機顔料等が挙げられる。

本実施形態Aの顔料分散液中における顔料の濃度は、後述するインク組成物 を調製した際に適宜な顔料濃度(含有量)に調整すればよいため特に制限はないが、通常、5~20重量%である。

前記顔料は、前記共重合樹脂との混練処理がされた顔料であることがカラー 10 画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとと もに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点から好ましい。

あるいは、前記顔料は、未処理の顔料であっても、優れたカラー画像を形成することができる。

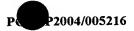
本実施形態Aの顔料分散液は、顔料、水性媒体、疎水性モノマーと親水性モ 15 ノマーとの共重合樹脂、及びウレタン樹脂に、必要に応じて中和剤その他の添加剤を配合した後、公知の分散機等により分散処理することにより調製される。 本実施形態Aにおいては、前記顔料は、ビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機によって調製された顔料であることがカラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー 20 画像を形成できる観点から好ましい。

本実施形態Aの顔料分散液に用いられる水性媒体としては、通常、水が使用される。水としては、イオン交換水、限外ろ過水、逆浸透水、蒸留水等の純粋 又は超純水を用いることが好ましい。特に、これらの水を、紫外線照射又は過酸化水素添加等により滅菌処理した水は、長期間に亘ってカビやバクテリアの発生が防止されるので好ましい。

また、本実施形態Aの顔料分散液に用いる水性媒体として、水と共に又は水とは別に、後述するインク組成物に使用される水性媒体、例えば、浸透溶媒、湿潤溶媒、界面活性剤等を用いてもよい。

本実施形態Aの顔料分散液は、イオン交換処理又は限外処理がなされている

15



ことが、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性 を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点から好 ましい。

また、本実施形態Aの顔料分散液は、グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂、又はオキサゾリン基を有する樹脂が、架橋剤として添加されていることが、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点から特に好ましい。

前記架橋剤は、分散性の一層向上の観点からは、カルボキシル基と反応する 10 樹脂(カルボキシル基攻撃型の樹脂)であることが好ましい。例えば、分子中 にカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド系、分子中にオキサゾリン基 を有するオキサゾリン系、アジリジン系等が挙げられる。

前記架橋剤の添加量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂の総カルボキシ基に対して、ゲル分率が20%以上、より好ましくは35%以上であることが好ましい。

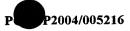
また、前記架橋剤の添加量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像 を形成できる観点からは、有効固形分重量比〔架橋剤の量/{疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂(好ましくはスチレンーアクリル酸樹脂)と、ウレタン樹脂との合計量}〕が、好ましくは0.5/100~50/100となる量である。

前記架橋剤と反応した前記ウレタン樹脂の重量平均分子量(Mw)は、カラ 25 一画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立すると ともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、1万以上であることが好ましく、3万以上であることが一層好ましい。

本実施形態Aの顔料分散液は、さらに、必要に応じて添加剤を含むことができる。

15

20



(インク組成物)

本実施形態Aのインク組成物は、前述した顔料分散液と、水性媒体とを少なくとも含有してなるものである。本実施形態Aのインク組成物は、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を特定の重量比で含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むものであるため、優れた光沢性、ブロンズ防止、及び保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Aにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた場合には、特に光沢性が向上したカラー画像を形成することができる。

本実施形態Aのインク組成物に用いられる顔料分散液は、前述した通りであ 10 り、顔料分散液について説明した前記事項が適宜適用される。

本実施形態Aのインク組成物は、この顔料分散液に、後述する水性媒体を配合することによって得られるものであり、該顔料分散液と該水性媒体は、インク組成物中における顔料の含有量(濃度)がインク組成物中に10重量%以下、特に $1.5\sim3.0$ 重量%となるように配合されることが、鏡面のような光沢性が得られる点から好ましい。

本実施形態Aのインク組成物に用いられる水性媒体としては、通常、水、浸透溶媒、湿潤溶媒、界面活性剤等が用いられる。

ここで、水性媒体としての水は、前述した顔料分散液に用いられる水と同様のものが用いられ、通常、浸透溶媒、湿潤溶媒、界面活性剤等を配合した後、バランスとしてインク組成物中に含有させるものである。

また、浸透溶媒は、記録媒体への濡れ性を高めて浸透性を高める機能を有するものであり、特に浸透性向上の観点から、アルカンジオール類及び/又はグリコールエーテル類が好ましく用いられる。

アルカンジオール類としては、例えば、1, 2 -ペンタンジオール、1. 2 25 -ヘキサンジオール等が挙げられる。

グリコールエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジェチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ト



リエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチ ルエーテル等が挙げられる。

これらの浸透溶媒は、その1種又は2種以上が用いられる。

浸透溶媒は、本実施形態Aのインク組成物中に、好ましくは1~20重量%、 5 更に好ましくは1~10重量%含有される。

また、湿潤溶媒は、インクジェット記録に用いる場合に、インクの乾燥を防いでインクジェットプリンタのヘッドでの目詰りを防止する機能を有するものであり、特にこの目詰まり防止性向上の観点から、多価アルコール類が好ましく、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1. 2. 6 ーへキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

また、湿潤溶媒として、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリド 15 ン、1.3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、糖ア ルコール等の糖類等を用いることもできる。

湿潤溶媒は、本実施形態Aのインク組成物中に、好ましくは0.1~30重量%、更に好ましくは0.5~20重量%含有される。

また、界面活性剤は、記録媒体への濡れ性を高めて浸透性を高める機能を有 20 するものであり、特に浸透性向上の観点から、アセチレングリコール類及び/ 又はポリシロキサン類が好ましく用いられる。

アセチレングリコール類としては、例えば、下記一般式 (1) で表わされる アセチレングリコール系化合物が好ましく挙げられる。



$$R' - \frac{1}{C} - 0 - (CH_{3} - CH_{2} - 0 -)_{5} - H$$

$$C$$

$$R' - \frac{1}{C} - 0 - (CH_{3} - CH_{3} - 0 -)_{5} - H$$

$$(1)$$

(式中、 $0 \le m + n \le 50$ 、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基を表わす。)

上記一般式(1)で表されるアセチレングリコール系化合物としては、市販 5 されているものを用いることができ、例えば、オルフィンY、サーフィノール 82,440,465,STG,E1010(何れも商品名、エア・プロダク ツ・アンド・ケミカルズ社製)などが挙げられ、特にサーフィノール465を 用いることが好ましい。

ポリシロキサン類としては、例えば、下記一般式(2)で表わされるポリシ 10 ロキサン系化合物が好ましく挙げられる。



(上記式中、

R¹~R³は、独立して、C₁-eアルキル基を表し、

j およびkは、独立して1以上の整数を表し、

EOはエチレンオキシ基を表し、

POはプロピレンオキシ基を表し、

. mおよびnはO以上の整数を表すが、但しm+nは1以上の整数を表し、

EOおよびPOは、[]内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい。)

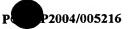
上記一般式(2)で表されるポリシロキサン系化合物としては、市販されているものを用いることができ、例えば、BYK348 (ビックケミージャパン製)等を用いることができる。

5 また、界面活性剤として、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、 ノニオン性界面活性剤等の各種界面活性剤を用いることもできる。

これらの界面活性剤は、その1種又は2種以上が用いられる。

界面活性剤は、本実施形態Aのインク組成物中に、好ましくは $0.1\sim5.0$ 重量%、更に好ましくは $0.2\sim1.0$ 重量%含有される。

本実施形態Aのインク組成物は、さらに、有機pH調整剤又は無機pH調整剤を含むことが好ましく、pH調整剤としては、アルカノールアミン類又はアルキルアミン類を用いることが特に好ましい。pH調整剤を含むことにより、インクの保存安定性を向上させるだけでなく、インクが記録媒体上で急速なpH変化することを防止し、光沢性を高める機能を有するものであり、特に、pH調整剤としてアルカノールアミン類又はアルキルアミン類を用いることに



より、鏡面のような光沢を高めることができる。

アルカノールアミン類としては、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等が挙げられる。

5 アルキルアミン類としては、トリエチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン等が挙げられる。

これらの p H調整剤は、その1種又は2種以上が用いられる。

- p H調整剤は、本実施形態Aのインク組成物中に、好ましくは $0.1\sim5.0$ 0 重量%、更に好ましくは $0.3\sim1.5$ 重量%含有される。
- 10 本実施形態Aのインク組成物は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、p Hが8.0以上であり、顔料の最大粒子径が0.3 μ m以下であり、かつ、るい積50%分散径が0.15 μ m以下であることが好ましい。
- 15 本実施形態Aのインク組成物には、更に必要に応じて、水溶性ロジン類等の 定着剤、安息香酸ナトリウム等の防黴剤・防腐剤、アロハネート類等の酸化防 止剤・紫外線吸収剤、キレート剤等の添加剤を含有させることができ、これら の1種又は2種以上が用いられる。

本実施形態Aのインク組成物は、顔料分散液を用いて調製される従来のイン 20 ク組成物と同様に調製することができる。調製に際しては、メンブレンフィル ターやメッシュフィルター等を用いて粗大粒子を除去することが好ましい。

本実施形態Aのインク組成物は、その用途に何等制限はなく、インクジェットプリンタ用インクやペン等の筆記具用インク等、種々のインク組成物として使用できるが、特に、ノズルからインクの液滴を吐出させ、該液滴を記録媒体 25 に付着させて文字や図形等の画像を形成する記録方法であるインクジェット記録方法に用いられることが好ましく、とりわけ、オンデマンド型のインクジェット記録方法に用いられることが好ましい。オンデマンド型のインクジェット記録方法としては、例えば、プリンターヘッドに配設された圧電素子を用いて記録を行う圧電素子記録方法、プリンターヘッドに配設された発熱抵抗素子



のヒーターなどによる熱エネルギーを用いて記録を行う熱ジェット記録方法 等が挙げられ、何れのインクジェット記録方法にも好適に使用できる。

(インクセット)

5

10

15

本実施形態Aのインクセットは、前述したインク組成物を少なくとも備えてなるものである。本実施形態Aのインクセットは、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を特定の重量比で含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むインク組成物を備えるものであるため、優れた光沢性、耐ブロンズ性及び保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Aにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた前記インク組成物を用いる場合には、特に光沢性が向上したカラー画像を形成することができる。

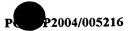
本実施形態Aのインクセットが備えるインク組成物の数や種類(色)については、特に制限されず、前述したインク組成物として、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、ブラックインク組成物等のそれぞれ単独又はこれらの複数の組み合わせ等を用いることができる。特に、本実施形態Aのインクセットは、特にカラー画像の光沢性を向上できることから、前記インク組成物としてイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物等の有彩色のインク組成物を少なくとも備えることが好ましい。

20 本実施形態Aのインクセットは、その用途に何等制限はないが、特にインク ジェット記録方法に用いられることが好ましく、その用途については前述した インク組成物の用途と同様である。

(顔料分散液の製造方法)

本実施形態Aの顔料分散液の製造方法は、未処理若しくは混練処理によって 25 顔料粒径を微細化しかつ均一化する前処理工程と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂を添加した後、ビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機を 用いて、顔料を分散させる分散工程と、さらにウレタン樹脂及び架橋剤を添加し、架橋処理する後処理工程と、を含むことが好ましい。

前処理工程の後、分散工程の前に、顔料にアルカリ性化合物を加えて中和処



理を行うことが好ましい。

分散工程は、上述のようにビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機により分散 処理することが好ましい。ビーズミルは、微細化可能タイプ又は通常タイプの いずれでもよい。分散処理条件を適宜調整して、上記共重合樹脂が上記の好ま しい粒径となるまで分散処理を行う。分散処理においては、必要に応じて、有 機溶剤を添加して混練してもよい。本工程によって、上記共重合樹脂が顔料の 表面にしっかりと定着する。

分散工程の後に、イオン交換処理や限外処理による不純物除去工程を経て、 その後に後処理工程をすることが好ましい。イオン交換処理によって、カチオン、アニオンといったイオン性物質(2価の金属イオン等)を除去することができ、限外処理によって、不純物溶解物質(顔料合成時の残留物質、分散液組成中の過剰成分、有機顔料に吸着していない樹脂、コンタミ成分等)を除去することができる。イオン交換処理は、公知のイオン交換樹脂を用いる。限外処理は、公知の限外ろ過膜を用い、通常タイプ又は2倍能力アップタイプのいずれでもよい。

後処理工程では、ウレタン樹脂及び架橋剤を添加して架橋反応を行わせることにより、上記共重合樹脂とウレタン樹脂とが、架橋剤によって架橋され、顔料の表面を被覆し(カプセル化)、経時安定性向上、低粘度化、密着性向上を促し、顔料分散液を安定化させる。

20

5

10

15

実施形態B

(顔料分散液)

本実施形態Bの顔料分散液は、顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重 25 合樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10~50重量部であり、前記ウレタン樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10~40重量部であるものである。

このように、本実施形態Bの顔料分散液は、2種の特定樹脂を特定の含有量で含有させることにより、優れた光沢性、及びプロンズ防止性を有する画像形

10

20

25



成のための優れた保存安定性を有するインク組成物の調製を可能とし、ひいて は、記録画像の光沢性、ブロンズ防止性の他、吐出安定性、目詰まり防止性、 発色安定性や銀塩に匹敵する高画質を実現したものである。本実施形態Bの顔 料分散液は、上記のように記録画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成 物の保存安定性を両立させることができ、中でも、特にブロンズ防止効果は極 めて良好である。

尚、本実施形態Bにおいて、特に詳述しない点については、前述した実施形態Aについて説明したことと同様である。従って、本実施形態Bのインクセットにおける、前記実施形態Aと異なる部分以外は、前記実施形態Aで説明した事項が適宜適用される。

即ち、本実施形態Bにおいて、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合 樹脂の機能、ウレタン樹脂の機能、疎水性モノマーの具体例、親水性モノマー の具体例等は、前記実施形態Aと同様である。

また、本実施形態Bにおいては、前記実施形態Aの場合と同様の理由から、 15 共重合体樹脂の具体例、ウレタン樹脂の具体例、ウレタン樹脂を形成するジイ ソシアネート化合物及びジオール化合物の各例は、前記実施形態Aの場合と同 様のものが好ましく挙げられる。

前記共重合樹脂の含有量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びイン ク組成物の保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー 画像を形成できるという観点からは、前記顔料100重量部に対して、好まし くは10~50重量部であり、一層好ましくは10~35重量部である。

前記ウレタン樹脂の含有量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できるという観点からは、前記顔料100重量部に対して、好ましくは10~40重量部であり、一層好ましくは10~35重量部である。

前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂の重量比(前者/後者)は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できるという観点からは、1/2 $\sim 2/1$ であることが好ましく、1/1. $5 \sim 1$. 5/1であることが一層好



ましい。

5

25

また、本実施形態Bにおいては、顔料の固形分と顔料以外の固形分との重量 比、共重合樹脂及びウレタン樹脂の合計量、共重合樹脂の酸価、ウレタン樹脂 の酸価、共重合樹脂の重量平均分子量(Mw)、ウレタン樹脂の架橋前の重量 平均分子量(Mw)、共重合樹脂のガラス転移温度、ウレタン樹脂のガラス転 移温度、共重合樹脂の最大粒径、ウレタン樹脂の最大粒径等については、カラ 一画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立すると ともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できる観点から、前記実施 形態Aにおける各態様と同様の態様が好適に適用される。

10 本実施形態Bにおいて、顔料分散液に用いられる顔料の例、顔料の濃度、顔料分散液の調製法、水溶性媒体、架橋剤の好適例、架橋剤の添加量、架橋剤と反応した前記ウレタン樹脂の重量平均分子量(Mw)、他の添加剤等については、前記実施形態Aと同様である。

また、本実施形態Bにおいては、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できる観点から、前記顔料は、前記共重合樹脂との混練処理がされた顔料であること、ビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機によって調製された顔料であることが好ましい。また、同様の観点から、本実施形態Bの顔料分散液は、イオン交換処理又は限外処理がなされていること、グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂又はオキサゾリン基を有する樹脂が架橋剤として添加されていることが好ましい。

(インク組成物)

本実施形態Bのインク組成物は、前述した顔料分散液と、水性媒体とを少なくとも含有してなるものである。本実施形態Bのインク組成物は、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を特定の含有量で含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むものであるため、優れた光沢性、ブロンズ防止、及び保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Bにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた場合には、特に光沢性と耐ブロンズ性が向上したカラー画像を形成することができる。



本実施形態Bのインク組成物中における顔料の含有量(濃度)、水性媒体、水性媒体としての浸透溶媒、湿潤溶媒、界面活性剤、pH調整剤、他の添加剤、本実施形態Bのインク組成物の調製法及び用途等については、前記実施形態Aと同様である。

21

5 本実施形態 B のインク組成物は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、p H が 8. 0 以上であり、顔料の最大粒子径が 0. 3 μ m 以下であり、かつ、るい積 5 0 %分散径が 0. 1 5 μ m 以下であることが好ましい。

10 (インクセット)

15

本実施形態Bのインクセットは、前述したインク組成物を少なくとも備えてなるものである。本実施形態Bのインクセットは、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を特定の含有量で含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むインク組成物を備えるものであるため、優れた光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Bにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた前記インク組成物を用いる場合には、特に光沢性と耐ブロンズ性が向上したカラー画像を形成することができる。

本実施形態Bのインクセットが備えるインク組成物の数や種類(色)、用途 20 については、実施形態Aと同様である。

特に、本実施形態Bのインクセットは、特にカラー画像の光沢性及び耐ブロンズ性を向上できることから、前記インク組成物としてイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物等の有彩色のインク組成物を少なくとも備えることが好ましい。

25 (顔料分散液の製造方法)

本実施形態Bの顔料分散液の製造方法は、前述した実施形態Aと同様に、未 処理若しくは混練処理によって顔料粒径を微細化しかつ均一化する前処理工程と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂を添加した後、ビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機を用いて、顔料を分散させる分散工程と、さら



にウレタン樹脂及び架橋剤を添加し、架橋処理する後処理工程と、を含むことが好ましい。

各工程の詳細は、前記実施形態Aで説明した事項が同様に適用される。

5 実施形態 C

20

(顔料分散液)

本実施形態Cの顔料分散液は、顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂の酸価は、50~320であるものである。

10 このように、本実施形態Cの顔料分散液は、2種の特定樹脂を用い、そのうち一方の樹脂の酸価が特定範囲内のものを含有させることにより、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有する画像形成のための優れた保存安定性を有するインク組成物の調製を可能とし、ひいては、記録画像の光沢性、ブロンズ防止性の他、吐出安定性、目詰まり防止性、発色安定性や銀塩に匹敵する高画質を実現したものである。本実施形態Cの顔料分散液は、上記のように記録画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立させることができ、中でも、特にブロンズ防止効果及び保存安定性は極めて良好である。

尚、本実施形態Cにおいても、特に詳述しない点については、前述した実施 形態Aについて説明したことと同様である。従って、本実施形態Cのインクセットにおける、前記実施形態Aと異なる部分以外は、前記実施形態Aで説明した事項が適宜適用される。

即ち、本実施形態Cにおいて、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合 樹脂の機能、ウレタン樹脂の機能、疎水性モノマーの具体例、親水性モノマー の具体例等は、前記実施形態Aと同様である。

25 また、本実施形態Cにおいては、前記実施形態Aの場合と同様の理由から、 共重合体樹脂の具体例、ウレタン樹脂の具体例、ウレタン樹脂を形成するジイ ソシアネート化合物及びジオール化合物の各例は、前記実施形態Aの場合と同 様のものが好ましく挙げられる。

前記共重合樹脂の酸価は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク

10

20



組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性と保存安定性に優れる観点からは、好ましくは50~320である。

前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂の重量比(前者/後者)は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性と保存安定性に優れる観点からは、 $1/2\sim2/1$ であることが好ましく、 $1/1.5\sim1.5/1$ であることが一層好ましい。

また、本実施形態Cにおいて、共重合樹脂の含有量、ウレタン樹脂の含有量、ウレタン樹脂の酸価、共重合樹脂の重量平均分子量(Mw)、ウレタン樹脂の架橋前の重量平均分子量(Mw)、共重合樹脂のガラス転移温度、ウレタン樹脂の最大脂のガラス転移温度、共重合樹脂の最大粒径・平均粒径、ウレタン樹脂の最大粒径・平均粒径等については、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性と保存安定性に優れる観点から、前記実施形態Aにおける各態様と同様の態様が好適に適用される。

また、本実施形態Cにおいて、共重合樹脂及びウレタン樹脂の合計量につい 15 ては、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を 両立するとともに一層保存安定性に優れる観点から、前記実施形態Aにおける 各態様と同様の態様が好適に適用される。

本実施形態Cにおいて、顔料分散液に用いられる顔料の例、顔料の濃度、顔料分散液の調製法、水溶性媒体、架橋剤の好適例、架橋剤の添加量、架橋剤と反応した前記ウレタン樹脂の重量平均分子量(Mw)、他の添加剤等については、前記実施形態Aと同様である。

また、本実施形態Cにおいては、カラー画像の光沢性、プロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性と保存安定性に優れる観点から、前記顔料は、前記共重合樹脂との混練処理がされた顔料であること、ビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機によって調製された顔料であることが好ましい。また、同様の観点から、本実施形態Cの顔料分散液は、イオン交換処理又は限外処理がなされていること、グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂又はオキサゾリン基を有する樹脂が架橋剤として添加されていることが好ましい。



(インク組成物)

本実施形態Cのインク組成物は、前述した顔料分散液と、水性媒体とを少なくとも含有してなるものである。本実施形態Cのインク組成物は、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を用い、そのうちー方の樹脂の酸価が特定範囲内のものを含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むものであるため、優れた光沢性、ブロンズ防止、及び保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Cにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた場合には、特に光沢性とインクの保存安定性を向上させることができる。

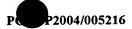
- 10 本実施形態Cのインク組成物中における顔料の含有量(濃度)、水性媒体、水性媒体としての浸透溶媒、湿潤溶媒、界面活性剤、pH調整剤、本実施形態Cのインク組成物のpH値、顔料の最大粒子径、るい積50%分散径、他の添加剤、本実施形態Cのインク組成物の調製法及び用途等については、前記実施形態Aと同様である。
- 15 (インクセット)

本実施形態Cのインクセットは、前述したインク組成物を少なくとも備えてなるものである。本実施形態Cのインクセットは、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を用い、そのうち一方の樹脂の酸価が特定範囲内のものを含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むインク組成物を備えるものであるため、優れた光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Cにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた前記インク組成物を用いる場合には、特に光沢性及びインクの保存安定性を向上させることができる。

本実施形態Cのインクセットが備えるインク組成物の数や種類(色)、用途 25 については、実施形態Aと同様である。

(顔料分散液の製造方法)

本実施形態Cの顔料分散液の製造方法は、前述した実施形態Aと同様に、未 処理若しくは混練処理によって顔料粒径を微細化しかつ均一化する前処理工 程と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂を添加した後、ビーズ



ミル又は衝突型ジェット粉砕機を用いて、顔料を分散させる分散工程と、さらにウレタン樹脂及び架橋剤を添加し、架橋処理する後処理工程と、を含むことが好ましい。

各工程の詳細は、前記実施形態Aで説明した事項が同様に適用される。

5

以上詳述したように、本発明についてその好適な実施形態に基づき説明したが、本発明は前述の実施形態に制限されず、その趣旨を逸脱しない範囲内で種々の変更が可能である。

また、本発明によれば、前述した顔料分散液、インク組成物及びインクセッ 10 トを使用した優れた記録方法 (特に、インクジェット記録方法) や、それらによって得られる良好な記録物を提供することもできる。

[実施例]

以下に、本発明の実施例及び試験例を挙げて、本発明をより具体的に説明す 15 るが、本発明は、かかる実施例により何等制限されるものではない。尚、特に 断りのない限り、配合の割合(%、部)及び比は、それぞれ重量%、重量部及 び重量比を示す。

実施例A

以下のようにして実施例Aに係る顔料分散液①~⑥、及び比較例に係る顔料 20 分散液⑦~⑨を調整した。

(顔料分散液①;イエロー)

以下に示す配合物①-1を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、 顔料混練物を作成した。

	配合物①-1	重量部
25	C. I. ピグメントイエロー74	20
	スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体	3
	(酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度)	
	グリセリン	15
	<u>イソプロピルアルコール</u>	Δ



頟	料	·混	練	Вbл
EЖ	47	126	<i>IIV</i> N	ツリ

20

42

次に、以下に示す各成分を攪拌機に仕込み、95 度で 2 時間過熱攪拌し、顔 料分散前調整液を作成した。

		重量部
5	前記顔料混練物	42
	中和剤:トリエタノールアミン	. 3
	イオン交換水	55
	顔料分散前調整液	100

次に、この顔料分散前調整液を微細化可能ビーズミル (50nm の有機顔料微 10 粒子生成能力を有する)に逐次、前記分散前調整液を仕込み、3パス処理して、 顔料分散後調整物を作成した。

次に、前記分散後調整物を水酸化ナトリウムで、PH8.5 に調整し、25000Gで 5分間遠心処理して、粗大粒子を除去し、顔料分散後再調整物を作成した。前 記分散後再調整物は、固形分23.0% p H8.3、顔料粒子径(るい積50%分散径) は、100nm 以下であった。

次に、下記配合物①-2を攪拌機に仕込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散 液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た(以後、架橋工程という)。前 記架橋済み調整物のpHは、約8であった。さらに、顔料固形分濃度が10%か つ、PH 約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分 散液①を作成した。得られた顔料分散液①は、仕込み理論量として、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 15 部であり、 ポリエステル系ポリウレタン樹脂が約15部であった。

	配合物①-2	重量部
	前記分散後再調整物	100
25	ポリエステル系ポリウレタン樹脂(固形分 30%)	10
	(酸価 50、トリエチルアミン中和)	
	架橋剤:20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂	8
	(エポキシ当量 200)	
	des ten a la companya de	

架橋済み調整物



(顔料分散液②;マゼンタ)

以下に示す配合物②-1を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、 額料混練物を作成した。

	配合物②-1	重量部
5	C. I. ピグメントバイオレット 19	20
	スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体	2
	(酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度)	
	グリセリン	15
	<u>イソプロピルアルコール</u>	4
10	箱料混補 物	4.4

10 顏料混練物

15

41

同様に作成した。次に、下記配合物②-2を攪拌機に仕込み、90度で5時間 攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た。前記架橋済み 調整物のpHは、約8であった。さらに、顔料固形分濃度が10%かつ、pH が約9になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液② を作成した。得られた顔料分散液②は、仕込み理論量として、顔料100部に対 してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約10部であり、ポリ エーテル系ポリウレタン樹脂が約10部であった。

顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と

	配合物②一 2	重量部
20	前記分散後再調整物	100
	ポリエーテル系ポリウレタン樹脂(固形分 20%)	10
	(酸価 50、トリエチルアミン中和)	
	架橋剤:20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂	8
	_(エポキシ当量 200)	
25	迎播这 么翻敕版	110

25 架橋済み調整物

118

(顔料分散液③;シアン)

以下に示す配合物③-1を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、 顔料混練物を作成した。

配合物③-1

重量部

C. I. ピグメントブルー15:3	20
スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体	4
(酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度)	
グリセリン	15
イソプロピルアルコール	4
顔料混練物	43
顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物と架橋済み詞	調整物
は、顔料分散液①と同様に作成した。さらに、下記配合物③-2を撹拌	幾に仕
込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み間	調整物
を得た。さらに、顔料固形分濃度が 10%かつ、 p Hが約 9 になるよう	こ、イ
オン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液③を作成した。得られ	れた顔
料分散液③は、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル	レ酸共
重合体が約20部であり、ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂が約20音	部であ
った。	
配合物③-2 重	量部
前記分散後再調整物	100
ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂(固形分 20%)	20
(酸価 50、トリエチルアミン中和)	
架橋剤:20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂	8
(エポキシ当量 200)	
架橋済み調整物	128
(顔料分散液④;イエロー)	
顔料分散液②のポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリカーボネイ〕	ト系ウ
メントイエロー74 に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料	斗分散
液④を作成した。得られた顔料分散液④は、顔料 100 部に対してスチレン	
	スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体 (酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度) グリセリン イソプロピルアルコール 顔料混練物

チルスチレン-アクリル酸共重合体が約 10 部であり、ポリカーボネイト系ウ

(顔料分散液⑤;マゼンタ)

レタン樹脂が約20部であった。



顔料分散液②のスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体の仕込み 重量部を4に変更し、さらに、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリエステ ル系ウレタン樹脂に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散液 ⑤を作成した。得られた顔料分散液⑥は、顔料 100 部に対してスチレンーメチ ルスチレンーアクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリエステル系ポリウレ タン樹脂が約 10 部であった。

(顔料分散液⑥;シアン)

顔料分散液③のポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂をポリエーテル系ポリウレタン樹脂に変更し、架橋剤をオキサゾリン系架橋剤(オキサゾリン当量 200)に変更し、さらに、仕込み重量部を 4 に変更した以外は、顔料分散液③と同様にして、顔料分散液⑥を作成した。得られた顔料分散液⑥は、顔料 100部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂が約 20 部であった。

(顔料分散液⑦~⑨; イエロー、マゼンタ、シアン)

15 顔料分散液①の顔料をそれぞれ C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントバイオレット 19、C. I. ピグメントブルー15:3 に変更し、顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。それぞれ、架橋工程を実施せずに、顔料固形分濃度が 10%かつ、p Hが約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液⑦~⑨ (イエロー、マゼンタ、シアン)を作成した。

上記の顔料分散液①~⑥を用いて、表1のように実施例Aに係るインク組成物を調整した。

〔表1〕



Yellow (1) Magenta (1) Cyan (1) Yellow (2) Magenta (2) Cyan (2) (2) <t< th=""></t<>
契施例 配合率 配合率 配合率 配合率 配合率 配合率 支施例 (%) (%) (%) (%) (%) (%) TEA 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 1,2-HD 7.00 10.00 0.00 10.00 0.00 7.00 TEGmBE 3.00 0.00 10.00 0.00 10.00 3.00 總水量 59.10 69.10 74.10 59.10 69.10 74.10 額料分散液① 30.00 30.00 30.00 30.00 30.00 額料分散液② 20.00 30.00 30.00 30.00 30.00 商料分散液③ 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 合計 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 安 (3) (3) (3) (3) (3) (3) (3) (3) 正合率 (96) (96) (96) (96) (96) (96) (96) TEA 0.90 0.90 0.90 0.90 1.250 TEA 0.90 0.90 0.90 0.90 1,2-HD 3.00 3.00
実施例 (%) (%) (%) (%) (%) (%) TEA 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 1,2-HD 7.00 10.00 0.00 10.00 0.00 7.00 TEGMBE 3.00 0.00 10.00 0.00 10.00 3.00 競斗分散液① 30.00 0.90 74.10 59.10 69.10 74.10 競科分散液② 20.00 0.90 15.00 0.90 0.90 0.90 15.00 競科分散液③ 15.00 15.00 100.00 <t< td=""></t<>
TEA 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 0.90 7.00
1.2-HD 7.00 10.00 0.00 10.00 0.00 7.00
TEGmBE 3.00 0.00 10.00 0.00 10.00 3.00 總水量 59.10 69.10 74.10 59.10 69.10 74.10 額料分散液① 30.00<
 徳水量 59.10 69.10 74.10 59.10 69.10 74.10 顔料分散液① 30.00
顧料分散液② 20.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 15.00 100.00
競科分散液② 20.00 15.00 30.00 競科分散液③ 15.00 30.00 20.00 競科分散液⑤ 20.00 競科分散液⑥ 20.00 10
頭料分散液③ 15.00 30.00 頭料分散液⑤ 20.00 頭料分散液⑥ 20.00 15.00 100.00 1
頭料分散液④ 20.00 頭料分散液⑥ 20.00 15.00 100.00 1
顔料分散液⑤ 20.00 顔料分散液⑥ 100.00
商料分散液⑥ 100.00
合計 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 実施例 Yellow Magenta (3) (3) (3) (3) Cyan (3) (3) (3) (3) (3) (3) (3) (3) (4) (5) (5) (5) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (7)
Yellow Magenta Cyan (3) (3) (3) 配合率 配合率 配合率 実施例 (%) (%) (%) Gly 15.50 15.00 12.50 TEA 0.90 0.90 0.90 1,2-HD 3.00 3.00 3.00
(3) (3) 配合率 配合率 実施例 (%) (%) (%) (%) (%) TEA 0.90 0.90 0.90 1,2-HD 3.00 3.00 3.00
(3) (3) 配合率 配合率 実施例 (%) (%) (%) (%) (%) TEA 0.90 0.90 0.90 1,2-HD 3.00 3.00 3.00
実施例 (%) (%) (%) Gly 15.50 15.00 12.50 TEA 0.90 0.90 0.90 1,2-HD 3.00 3.00 3.00
Gly 15.50 15.00 12.50 TEA 0.90 0.90 0.90 1,2-HD 3.00 3.00 3.00
TEA 0.90 0.90 0.90 1,2-HD 3.00 3.00 3.00
1,2-HD 3.00 3.00 3.00
TEGMBE 700 700 700
1.00 1.00 1.00
BYK348 0.30 0.30 0.30
E1010 0.10 0.10 0.10
プロキセル XL2 0.30 0.30 0.30
EDTA 0.02 0.02 0.02
EDTA 0.02 0.02 0.02 ペンゾトリアゾ

ベンゾトリアゾ
ペンプトリアブ ール 0.05 0.05 0.05
ペンゾトリアゾ ール 0.05 0.05 0.05 純水量 72.93 73.43 6.23
ベンゾトリアゾ ール 0.05 0.05 0.05 純水量 72.93 73.43 6.23 顔料分散液① 70.00

上記の顔料分散液⑦~⑨を用いて、表2のように比較例に係るインク組成物 を調整した。

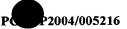
[表2]

	Yellow	Magenta	Cyan	Yellow	Magenta	Суап
	(4)	(4)	(4)	(5)	(5)	(5)
	配合率	配合率	配合率	配合率	配合率	配合率
. 比較例	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Gly	15.50	15.00	12.50	15.50	15.00	12.50
TEA	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
1,2-HD	· 7.00	10.00	0.00	3.00	3.00	3.00
TEGmBE	3.00	0.00	10.00	7.00	7.00	7.00
BYK348	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
E1010	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10 .	0.10
プロキセル XL2	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ベンゾトリアゾール	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
純水量	42.93	53.43	61.23	2.93	3.43	6.23
顔料分散液⑦	30.00			70.00	·	
顔料分散液⑧		20.00			70.00	
顔料分散液⑨			15.00			70.00
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

5 〔試験例〕

上記実施例または比較例に記載のインク組成物をインクジェットプリンタ (セイコーエプソン株式会社製; PM900C)に充填し、インクジェット専用紙(セイコーエプソン株式会社製: PM写真用紙)に対して、720×720dpi にて duty80% (インク重量は、10~11mg/inch²)で印刷を行った。

10 なお、「duty」とは、下式で算出される値である。



duty(%)=実印刷ドット数/(縦解像度×横解像度)×100

(式中、「実印刷ドット数」は単位面積当たりの実印刷ドット数であり、「縦解像度」および「横解像度」はそれぞれ単位面積当たりの解像度である。100% duty とは、画素に対する単色の最大インク重量を意味する。)

5 (光沢付与性の評価)

前記各印刷物について、村上色彩技術研究所社製「GP-200」を用い、12V50W、入射光束絞りφ1mm、反射光束絞りφ1.5mm、ND10フィルター、入射角度45度、煽り角度0度で、標準鏡面板を42.5として、光沢度を測定した。前記評価色についての光沢度の最高値の平均値を求め、これを平均光沢度とした。平均光沢度の値によって、以下のように光沢付与性を評価した。

AA: 平均光沢度が50以上

A : 平均光沢度が40以上、50未満

B : 平均光沢度が30以上、40未満

15 C : 平均光沢度が20以上、30未満

D : 平均光沢度が10以上、20未満

E:平均光沢度が10未満

光沢付与性の評価結果を表3に示す。

〔表 3〕

		Magen			Magen			Magen	
) =	Yellow	ta	Cyan	Yellow	ta	Cyan	Yellow	ta	Cyan
実施例	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)	(3)	(3)	(3)
光沢性	AA	AA	AA	AA	AA	AA	В	В	В

	Yellow	Magen			Magen	
	(4)	ta	Cyan	Yellow	ta	Cyan
比較例		(4)	(4)	(5)	(5)	(5)
光沢性	A	А	Α	С	С	С

表3に示すように、実施例Aに係るインクは、比較例に係るインクに比べて、

10



優れた光沢性を与えることが分かった。

実施例B

配合物①-1

以下のようにして実施例Bに係る顔料分散液①~⑥、及び比較例に係る顔料 5 分散液⑦~⑨を調整した。

(顔料分散液①;イエロー)

以下に示す配合物①-1を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、 額料混練物を作成した。

		重量部
10	C. I. ピグメントイエロー74	20
	スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体	6
	(酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度)	
	グリセリン	15
	イソプロピルアルコール	4
15	顔料混練物	45

次に、以下に示す各成分を攪拌機に仕込み、95 度で 2 時間過熱攪拌し、顔料分散前調整液を作成した。

		重量部
	前記顔料混練物	45
20	中和剤:トリエタノールアミン	3
	<u>イオン交換水</u>	55
	顔料分散前調整液	103

次に、この顔料分散前調整液を微細化可能ビーズミル (50nm・の有機顔料微粒子生成能力を有する)に逐次、前記分散前調整液を仕込み、3パス処理して、

25 顔料分散後調整物を作成した。

次に、前記分散後調整物を水酸化ナトリウムで、PH8.5 に調整し、25000Gで5分間遠心処理して、粗大粒子を除去し、顔料分散後再調整物を作成した。前記分散後再調整物は、固形分 26.0% pH8.3、顔料粒子径(るい積 50%分散径)は、100nm以下であった。

次に、下記配合物①-2を攪拌機に仕込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散 液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た(以後、架橋工程という)。前 記架橋済み調整物のpHは、約8であった。さらに、顔料固形分濃度が10%かつ、PH約9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液①を作成した。得られた顔料分散液①は、仕込み理論量として、顔料100部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約30部であり、ポリエステル系ポリウレタン樹脂が約30部であった。

34

	配合物①-2	重量部
	前記分散後再調整物	103
10	ポリエステル系ポリウレタン樹脂(固形分 30%)	20
	(酸価 50、トリエチルアミン中和)	
	架橋剤:20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂	16
	(エポキシ当量 200)	
	架橋済み調整物	139
4 ~	Complete to the Company of the Compa	

15 (顔料分散液②;マゼンタ)

以下に示す配合物②-1を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、 類料混練物を作成した。

	配合物②-1	重量部
	C. I. ピグメントバイオレット 19	20
20	スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体	4
	(酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度)	
	グリセリン	15
	イソプロピルアルコール	4
	顔料混練物	43

25 顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。次に、下記配合物②-2を攪拌機に仕込み、90度で5時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た。前記架橋済み調整物のpHは、約8であった。さらに、顔料固形分濃度が10%かつ、pHが約9になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液②

配合物の-2



を作成した。得られた顔料分散液②は、仕込み理論量として、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂が約 20 部であった。

	配合物②一2	重量部
5	前記分散後再調整物	100
	ポリエーテル系ポリウレタン樹脂(固形分 20%)	20
	(酸価 50、トリエチルアミン中和)	
	架橋剤:20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂	16
	(エポキシ当量 200)	
10	架橋済み調整物	136
	(顔料分散液③;シアン)	
	以下に示す配合物③-1を加圧ニーダーに仕込み、室温で1	0 時間混練し、
	顔料混練物を作成した。	
	配合物③-1	重量部
15	C. I. ピグメントブルー15:3	20
	スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体	8
	(酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度)	
	グリセリン	15
	<u>イソプロピルアルコール</u>	4

顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物と架橋済み調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。さらに、下記配合物③-2を撹拌機に仕込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た。さらに、顔料固形分濃度が 10%かつ、p Hが約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液③を作成した。得られた顔料分散液③は、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 40 部であり、ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂が約 40 部であった。

配合物③-2

顔料混練物

20

25

47

前記分散後再調整物 100 ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂(固形分20%) 40 (酸価50、トリエチルアミン中和) 架橋剤:20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 16

5 (エポキシ当量 200)

架橋済み調整物

156

(顔料分散液④;イエロー)

顔料分散液②のポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリカーボネイト系ウ レタン樹脂に変更し、仕込み重量部を 4 に変更し、さらに、顔料を C. I. ピグ メントイエロー74に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散 10 液④を作成した。得られた顔料分散液④は、顔料 100 部に対してスチレンーメ チルスチレン-アクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリカーボネイト系ポ リウレタン樹脂が約20部であった。

(顔料分散液⑤:マゼンタ)

15 顔料分散液②のスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体の仕込み 重量部を8に変更し、さらに、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリエステ ル系ウレタン樹脂に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散液 ⑤を作成した。得られた顔料分散液⑤は、顔料 100 部に対してスチレンーメチ ルスチレンーアクリル酸共重合体が約 40 部であり、ポリエステル系ポリウレ 20 タン樹脂が約20部であった。

(顔料分散液⑥;シアン)

25

顔料分散液③の架橋剤をオキサゾリン系架橋剤(オキサゾリン当量 200)に 変更し、さらに、仕込み重量部を8に変更した以外は、顔料分散液③と同様に して、顔料分散液⑥を作成した。得られた顔料分散液⑥は、顔料 100 部に対し てスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリカ ーボネイト系ポリウレタン樹脂が約20部であった。

(顔料分散液⑦~⑨:イエロー、マゼンタ、シアン)

顔料分散液①の顔料をそれぞれ C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメン トバイオレット 19、C. I. ピグメントブルー15:3 に変更し、顔料分散前調整液 と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。それぞれ、架橋工程を実施せずに、顔料固形分濃度が 10%かつ、p Hが約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液⑦~⑨(イエロー、マゼンタ、シアン)を作成した。

37

5 上記の顔料分散液①~⑥を用いて、表 4 のように実施例 B に係るインク組成物を調整した。

[表4]



	Yellow	Magenta	Cyan	Yellow	Magenta	Cyan
	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)
	配合罕	配合學	配合罕	配合卒	配合罕	配合率
実施例	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
TEA	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
1,2-HD	7.00	10.00	0.00	10.00	0.00	7.00
TEGmBE	3.00	0.00	10.00	00.0	10.00	3.00
純水量	59.10	69.10	74.10	59.10	89.10	74.10
顔料分散液①	30.00					
顔料分散液②		20.00				
顔料分散液③			15.00			
顔料分散液④				30.00		
顔料分散液⑤					20.00	
頭料分散液⑥						15.00
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	Yellow	Magenta	Cyan			
	(3)	(3)	(3)			
	配合率	配合率	配合率	·		
実施例	(%)	(%)	(%)			
Gly	15.50	15.00	12.50			
TEA	0.90	0.90	0.90			
1,2-HD	3.00	3.00	3.00			
TEGmBE	7.00	7.00	7.00			
BYK348	0.30	0.30	0.30			
E1010	0.10	0.10	0.10			
プロキセル XL2	0.30	0.30	0.30	1		
EDTA	0.02	0.02	0.02			
ベンゾトリアゾ						
ール	0.05	0.05	0.05			
純水量	72.93	73.43	6.23			
顔料分散液①	70.00			}		
颜料分散液②		70.00				
顔料分散液③			70.00]		
合計	100.00	100.00	100.00			



上記の顔料分散液⑦~⑨を用いて、表 5 のように比較例に係るインク組成物 を調整した。

〔表 5〕

	Yellow	Magenta	Cyan	Yellow	Wagenta	Cyan
	(4)	(4)	(4)	(5)	(5)	(5)
	配合率	配合率	配合率	配合率	配合率	配合率
比較例	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Gly	15.50	15.00	12.50	15.50	15.00	12.50
TEA	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
1,2-HD	7.00	10.00	0.00	3.00	3.00	3.00
TEGmBE	3.00	0.00	10.00	7.00	7.00	7.00
BYK348	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
E1010	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
プロキセル XL2	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ベンゾトリアゾール	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
純水量	42.93	53.43	61.23	2.93	3.43	6.23
顔料分散液⑦	30.00			70.00		
顔料分散液®		20.00			70.00	
顔料分散液⑨			15.00			70.00
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

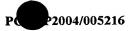
5

10

[試験例]

上記実施例または比較例に記載のインク組成物をインクジェットプリンタ (セイコーエプソン株式会社製; PM900C) に充填し、インクジェット専用紙 (セイコーエプソン株式会社製: PM写真用紙) に対して、 720×720 dpi にて duty80% (インク重量は、 $10\sim11$ mg/inch²) で印刷を行った。

なお、「duty」とは、下式で算出される値である。



duty(%)=実印刷ドット数/(縦解像度×横解像度)×100

(式中、「実印刷ドット数」は単位面積当たりの実印刷ドット数であり、「縦解像度」および「横解像度」はそれぞれ単位面積当たりの解像度である。100% duty とは、画素に対する単色の最大インク重量を意味する。)

5 (光沢付与性の評価)

10

前記各印刷物について、村上色彩技術研究所社製「GP-200」を用い、12V50W、入射光束絞りφ1mm、反射光束絞りφ1.5mm、ND10フィルター、入射角度45度、煽り角度0度で、標準鏡面板を42.5として、光沢度を測定した。前記評価色についての光沢度の最高値の平均値を求め、これを平均光沢度とした。平均光沢度の値によって、以下のように光沢付与性を評価した。

AA:平均光沢度が50以上

A : 平均光沢度が40以上、50未満

B : 平均光沢度が30以上、40未満

15 C:平均光沢度が20以上、30未満

D : 平均光沢度が10以上、20未満

E : 平均光沢度が10未満

(ブロンズ性の評価)

実施例に記載のインク組成物をプリンタPM-900C(セイコーエプソン 20 株式会社製)に充填し、PM写真用紙(セイコーエプソン株式会社製)に にベタパターンを印刷した。光源を記録面と45°をなすように設置し、光源から正 反射をなす位置から観察したときのブロンズの程度を以下の基準で判定した。

A:ブロンズがほとんどない

B:明らかにブロンズがある

25 C:ブロンズが著しい

光沢付与性及びブロンズ性の評価結果を表6に示す。

〔表 6]

新州

宾施例	Yellow (1)	Magen ta (1)	Cyan (1)	Yellow (2)	Magen ta (2)	Cyan (2)	Yellow (3)	Magen ta (3)	Cyan (3)
光沢性	Α	Α	Α	Α	Α	Α	C	С	С
ブロンズ	Α	A	Α	Α	Α	Α	Α	Α	Α

比較例	Yellow (4)	Magen ta (4)	Cyan (4)	Yellow (5)	Magen ta (5)	Cyan (5)
光沢性	Α	Α	Α	С	С	С
ブロンズ	В	В	В	В	В	В

表6に示すように、実施例Bに係るインクは、比較例に係るインクに比べて、 優れた光沢性及び耐ブロンズ性を与えることが分かった。

5

実施例C

配合物①-1

以下のようにして実施例Cに係る顔料分散液①~⑥、及び比較例に係る顔料分散液⑦~⑨を調整した。

(顔料分散液①;イエロー)

10 以下に示す配合物①-1を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、 顔料混練物を作成した。

		그는 그는 나무
	C. I. ピグメントイエロー74	20
	スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体	3
15	(酸価 240、重量平均分子量 16500、ガラス転移温度 100 度)	
	グリセリン	15
	イソプロピルアルコール	4
	顔料混練物	42

次に、以下に示す各成分を攪拌機に仕込み、95 度で 2 時間過熱攪拌し、顔



料分散前調整液を作成した。

5 <u>イオン交換水</u> 顔料分散前調整液	55
中和剤:トリエタノールアミン	3
前記顔料混練物	42
	平量重

次に、この顔料分散前調整液を微細化可能ビーズミル (50nm の有機顔料微粒子生成能力を有する) に逐次、前記分散前調整液を仕込み、3 パス処理して、顔料分散後調整物を作成した。

10 次に、前記分散後調整物を水酸化ナトリウムで、PH8.5 に調整し、25000Gで5分間遠心処理して、粗大粒子を除去し、顔料分散後再調整物を作成した。前記分散後再調整物は、固形分23.0% pH8.3、顔料粒子径(るい積50%分散径)は、100nm以下であった。

次に、下記配合物①-2を攪拌機に仕込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散 液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た(以後、架橋工程という)。前 記架橋済み調整物のpHは、約8であった。さらに、顔料固形分濃度が10%かつ、PH約9になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液①を作成した。得られた顔料分散液①は、仕込み理論量として、顔料100部に対してスチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体が約15部であり、

20 ポリエステル系ポリウレタン樹脂が約15部であった。

	架橋済み調整物	118
	(エポキシ当量 200)	
25	架橋剤:20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂	8
	(酸価 50、トリエチルアミン中和)	
	ポリエステル系ポリウレタン樹脂(固形分 30%)	10
	前記分散後再調整物	100
	配合物①-2	重量部

(顔料分散液②;マゼンタ)

以下に示す配合物②-1を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、

	顔料混練物を作成した。	
	配合物②-1	重量部
	C. I. ピグメントバイオレット 19	20
	スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体	2
5	(酸価 240、重量平均分子量 16500、ガラス転移温度 100 度)	
	グリセリン	15
	イソプロピルアルコール	4
	顔料混練物	41
	顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料タ	分散液①と
10	同様に作成した。次に、下記配合物②-2を攪拌機に仕込み、90度	で 5 時間
	攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た。前記	2架橋済み
	調整物のpHは、約8であった。さらに、顔料固形分濃度が10%な	っつ、p H
	が約9になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料	斗分散液②
	を作成した。得られた顔料分散液②は、仕込み理論量として、顔料:	100 部に対
15	してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 10 部であ	ゎり、ポリ
	エーテル系ポリウレタン樹脂が約10部であった。	
	配合物②-2	重量部
	前記分散後再調整物	100
	ポリエーテル系ポリウレタン樹脂(固形分 20%)	10
20	(酸価 50、トリエチルアミン中和)	
	架橋剤:20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂	8
	(エポキシ当量 200)	
	架橋済み調整物	118
	(顔料分散液③;シアン)	
25	以下に示す配合物③-1を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間	引混練 し、
	顔料混練物を作成した。	
	配合物③-1	重量部
	C. I. ピグメントブルー15:3	20
	スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体	4

(酸価 240、重量平均分子量 16500、ガラス転移温度 100 度) グリセリン

15

ソプロピルアルコール

4

顔料混練物

43

5 顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物と架橋済み調整物 は、顔料分散液①と同様に作成した。さらに、下記配合物③-2を撹拌機に仕 込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物 を得た。さらに、顔料固形分濃度が 10%かつ、 p H が約 9 になるように、イ オン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液③を作成した。得られた顔 10 料分散液③は、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共 重合体が約20部であり、ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂が約20部であ った。

配合物③-2 重量部 前記分散後再調整物 100 ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂(固形分20%) 20 (酸価50、トリエチルアミン中和) 架橋剤:20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 8 (エポキシ当量 200)

架橋済み調整物 20

15

25

128

顔料分散液②のポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリカーボネイト系ウ レタン樹脂に変更し、仕込み重量部を 4 に変更し、さらに、顔料を C.I.ピグ メントイエロー74 に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散 液④を作成した。得られた顔料分散液④は、顔料 100 部に対してスチレンーメ チルスチレンーアクリル酸共重合体が約 10 部であり、ポリカーボネイト系ポ リウレタン樹脂が約20部であった。

(顔料分散液⑤;マゼンタ)

(顔料分散液④;イエロー)

顔料分散液②のスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体の仕込み **重量部を 4 に変更し、さらに、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリエステ**

ル系ウレタン樹脂に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散液 ⑤を作成した。得られた顔料分散液⑤は、顔料 100 部に対してスチレンーメチ ルスチレンーアクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリエステル系ウレタン 樹脂が約10部であった。

45

5 (顔料分散液⑥:シアン)

> 顔料分散液③のポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂をポリエーテル系ウ レタンに変更し、架橋剤をオキサゾリン系架橋剤 (オキサゾリン当量 200) に 変更し、さらに、仕込み重量部を 4 に変更した以外は、顔料分散液③と同様に して、顔料分散液⑥を作成した。得られた顔料分散液⑥は、顔料 100 部に対し てスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約20部であり、ポリエ ーテル系ポリウレタン樹脂が約20部であった。

(顔料分散液⑦~⑨:イエロー、マゼンタ、シアン)

顔料分散液①の顔料をそれぞれ C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメン トバイオレット 19、C. I. ピグメントブルー15:3 に変更し、顔料分散前調整液 15 と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。そ れぞれ、架橋工程を実施せずに、顔料固形分濃度が 10%かつ、 p H が約 9 に なるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液⑦~⑨ (イ エロー、マゼンタ、シアン)を作成した。

上記の顔料分散液①~⑥を用いて、表7のように実施例Cに係るインク組成 20 物を調整した。

[表 7]

10



	Yellow	Magenta	Cyan	Yellow	Magenta	Cyan
	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)
	配合罕	配合卒	配合率	配合率	配合平	配合學
実施例	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
TEA	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
1,2-HD	7.00	10.00	0.00	10.00	0.00	7.00
TEGmBE	3.00	0.00	10.00	0.00	10.00	3.00
純水量	59.10	69.10	74.10	59.10	69.10	74.10
顔料分散液①	30.00					
頗料分散液②		20.00				
顔料分散液③			15.00			
顔料分散液④				30.00		
頗料分散液⑤					20.00	
顔料分散液⑥						15.00
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	Yellow	Magenta	Cyan			
	(3)	(3)	(3)			
	配合率	配合率	配合率			
実施例	(%)	(%)	(%)			
Gly	15.50	15.00	12.50			
TEA	0.90	0.90	0.90		•	
1,2 -1 I D	3.00	3.00	3.00			
TEGmBE	7.00	7.00	7.00			
BYK348	0.30	0.30	0.30			
E1010	0.10	0.10	0.10			
プロキセル XL2	0.30	0.30	0.30			
EDTA	0.02	0.02	0.02			
ベンゾトリアゾ						
ール	0.05	0.05	0.05			
純水量	72.93	73.43	6.23	I		
顔料分散液①	70.00					
顏料分散液②		70.00		•		
餌料分散液③			70.00	ı		
合計	100.00	100.00	100.00			

上記の顔料分散液⑦~⑨を用いて、表8のように比較例に係るインク組成物 を調整した。

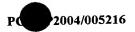
〔表8〕

	Yellow	Magenta	Cyan	Yellow	Magenta	Cyan
	(4)	(4)	(4)	(5)	(5)	(5)
	配合率	配合率	配合率	配合率	配合率	配合率
比較例	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Gly	15.50	15.00	12.50	15.50	15.00	12.50
TEA	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
1,2-HD	7.00	10.00	0.00	3.00	3.00	3.00
TEGmBE	3.00	0.00	10.00	7.00	7.00	7.00
BYK348	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	•					
E1010	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
プロキセル XL2	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ベンゾトリアゾール	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
純水量	42.93	53.43	61.23	2.93	3.43	6.23
顔料分散液⑦	30.00			70.00		
顔料分散液®		20.00			70.00	
顔料分散液⑨			15.00			70.00
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

5 [試験例]

上記実施例または比較例に記載のインク組成物をインクジェットプリンタ (セイコーエプソン株式会社製; PM900C) に充填し、インクジェット専用紙 (セイコーエプソン株式会社製: PM写真用紙) に対して、720×720dpi にて duty80% (インク重量は、10~11mg/inch²) で印刷を行った。

なお、「duty」とは、下式で算出される値である。duty(%)=実印刷ドット数/(縦解像度×横解像度)×100



(式中、「実印刷ドット数」は単位面積当たりの実印刷ドット数であり、「縦解像度」および「横解像度」はそれぞれ単位面積当たりの解像度である。100% duty とは、画素に対する単色の最大インク重量を意味する。)

(光沢付与性の評価)

5 前記各印刷物について、村上色彩技術研究所社製「GP-200」を用い、 12V50W、入射光束絞りφ1mm、反射光束絞りφ1.5mm、ND10フィルター、入射角度45度、煽り角度0度で、標準鏡面板を42.5として、光沢度を測定した。前記評価色についての光沢度の最高値の平均値を求め、これを平均光沢度とした。平均光沢度の値によって、以下のように光沢付与性を評10 価した。

AA: 平均光沢度が50以上

A : 平均光沢度が40以上、50未満

B:平均光沢度が30以上、40未満

C : 平均光沢度が20以上、30未満

15 D : 平均光沢度が10以上、20未満

E : 平均光沢度が10未満

(保存安定性の評価)

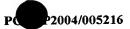
前記各分散液を用いて作成したインク組成物を60℃で1ヶ月放置し、初期 品との粘度の差を調べた。測定機器として DIGITAL VISCOMATE MODEL 20 VM-100A(山一電機株式会社製)を用い、測定条件は20℃とした。以下の基準 によって、保存安定性を評価した。

判定A:粘度の変化率が5%以内である

判定B:粘度の変化率が5%以上10%以内である

光沢付与性及び保存安定性の評価結果を表りに示す。

25 〔表 9〕



実施例	Yellow	Magen ta (1)	Cyan (1)	Yellow (2)	Magen ta (2)	Cyan (2)	Yellow	Magen ta (3)	Cyan (3)
光沢性	Α	Α	Α	А	Α	Α	С	С	С
保存安定性	Α	Α	A	А	А	Α	Α	Α	Α

比較例	Yellow (4)	Magen ta (4)	Cyan (4)	Yellow	Magen ta (5)	Cyan (5)
光沢性	Α	A	Α	С	C	C
保存安定性	В	В	В	В	В	В

表9に示すように、実施例Cに係るインクは、比較例に係るインクに比べて、 優れた光沢性及び保存安定性を与えることが分かった。

5 産業上の利用可能性

本発明によれば、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有する画像形成のための優れた保存安定性を有するインク組成物を調製することのできる顔料分散液、並びに優れた光沢性、ブロンズ防止性、及びインク組成物の保存安定性を実現することのできるインク組成物及びインクセットが提供される。

10 また、本発明の顔料分散液並びにインク組成物は、吐出安定性及び目詰り防止性においても優れており、また、高画質を実現することができるものである。

請求の範囲

1. 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含む顔料分散液。

5

- 2. 前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂は、1/2~2/1の重量比(前者/後者)である、請求の範囲第1項記載の顔料分散液。
- 3. 前記共重合樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10~5010 重量部であり、

前記ウレタン樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10~40重量部である、請求の範囲第1項記載の顔料分散液。

- 4. 前記共重合樹脂の酸価は、50~320である、請求の範囲第1項記載 15 の顔料分散液。
 - 5. 前記ウレタン樹脂の酸価は、10~300である、請求の範囲第4項記載の顔料分散液。
- 20 6. 前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂は、1/2~2/1の重量比(前者/後者)である、請求の範囲第3項~第5項の何れかに記載の顔料分散液。
- 7. 前記共重合樹脂が、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合樹脂、スチレンーメチルスチレンー(メタ)アクリル酸共重合樹脂、又はスチレンーマレイ25 ン酸共重合樹脂、(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合樹脂、又はスチレンー(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合樹脂の少なくともいずれかである、請求の範囲第1項~第6項の何れかに記載の顔料分散液。

- 8. 前記ウレタン樹脂が、ウレタン結合及び/又はアミド結合と、酸性基と、を有する、請求の範囲第1項~第7項の何れかに記載の顔料分散液。
- 9. 前記顔料の固形分と、顔料以外の固形分と、の重量比(前者/後者)が、 5 100/20~100/80である、請求の範囲第1項~第8項の何れかに記載の顔料分散液。
 - 10. 前記共重合樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10~5 0重量部であり、
- 10 前記ウレタン樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10~40重量部である、請求の範囲第1項、第2項、第4項~第9項の何れかに記載の顔料分散液。
 - 11. 前記共重合樹脂の酸価は、50~320であり、
- 15 前記ウレタン樹脂の酸価は、10~300である、請求の範囲第1項~第3 項、第6項~第10項の何れかに記載の顔料分散液。
 - 12. 前記共重合樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2,000~3万であり、
- 20 前記ウレタン樹脂の重量平均分子量(Mw)は、100~20万である、請求の範囲第1項~第11項の何れかに記載の顔料分散液。
 - 13. 前記共重合樹脂のガラス転移温度(Tg; JIS K6900に従い 測定)は、30℃以上であり、
- 25 前記ウレタン樹脂のガラス転移温度(Tg; JIS K6900に従い測定) は、-50~200℃である、請求の範囲第1項~第12項の何れかに記載の 顔料分散液。
 - 14. 前記共重合樹脂の最大粒径が 0.3μm以下であり、

前記ウレタン樹脂の最大粒径が、0.3 μ m以下である、請求の範囲第1項 ~第13項の何れかに記載の顔料分散液。

- 15. 前記顔料は、有機顔料である、請求の範囲第1項~第14項の何れか 5 に記載の顔料分散液。
 - 16. 前記顔料は、混練処理された顔料である、請求の範囲第1項~第15項の何れかに記載の顔料分散液。
- 10 17. 前記顔料は、ビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機によって調製された顔料である、請求の範囲第1項~第16項の何れかに記載の顔料分散液。
 - 18. イオン交換処理又は限外処理がなされてなる、請求の範囲第1項~第17項の何れかに記載の顔料分散液。

15

- 19. グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂、又はオキサゾリン基を有する樹脂が、架橋剤として添加されてなる、請求の範囲第1項~第18項の何れかに記載の顔料分散液。
- 20 20. 前記架橋剤は、カルボキシル基と反応する樹脂である、請求の範囲第 19項記載の顔料分散液。
 - 21. 前記架橋剤の添加量は、前記ウレタン樹脂に対して1~50重量%である、請求の範囲第19項又は第20項記載の顔料分散液。

25

- 22. 前記架橋剤と反応した前記ウレタン樹脂の重量平均分子量 (Mw) が 1万以上である、請求の範囲第21項記載の顔料分散液。
- 23. 前記架橋剤の添加量の有効固形分重量比(架橋剤の量/(疎水性モノ



マーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂との合計量))が、0. 5/100~50/100である、請求の範囲第19項~第22項の何れかに 記載の顔料分散液。

- 5 24. 請求の範囲第1項~第23項の何れかに記載の顔料分散液と、水性媒体とを少なくとも含有してなるインク組成物。
 - 25. 前記水性媒体が、浸透溶媒、湿潤溶媒及び/又は界面活性剤を含む、 請求の範囲第24項記載のインク組成物。

26. 前記浸透溶媒が、アルカンジオール類及び/又はグリコールエーテル

類である、請求の範囲第25項記載のインク組成物。

- 27. 前記湿潤溶媒が、多価アルコール類である、請求の範囲第25項又は 15 第26項記載のインク組成物。
 - 28. 前記界面活性剤が、アセチレングリコール類及び/又はポリシロキサン類である、請求の範囲第25項~第27項の何れかに記載のインク組成物。
- 20 29. さらに、p H調整剤として、アルカノールアミン類又はアルキルアミン類を含有していることを特徴とする請求の範囲第24項~第28項の何れかに記載のインク組成物。
- 30. p Hが 8.0以上であり、顔料の最大粒子径が 0.3 μ m以下であり、 25 かつ、るい積 5 0 %分散径が 0.15 μ m以下である、請求の範囲第 2 4 項~ 第 2 9 項の何れかに記載のインク組成物。
 - 31. 前記顔料の含有量が、インク組成物中10重量%以下である、請求の 範囲第24項~第30項の何れかに記載のインク組成物。

- 32. 請求の範囲第24項~第31項の何れかに記載のインク組成物を少なくとも備えてなるインクセット。
- 5 33. 混練処理又はチップ処理によって顔料粒径を微細化しかつ均一化する 前処理工程と、

疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂を添加した後、ビーズミル 又は衝突型ジェット粉砕機を用いて、顔料を分散させる分散工程と、

さらにウレタン樹脂及び架橋剤を添加し、架橋処理する後処理工程と、

10 を含む、顔料分散液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/005216

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ¹ C09C3/10, B41J2/01		
ecording to International Patent Classification (IPC) or to both natio	nal classification and IPC	
THE DO SEARCHED		<u> </u>
linimum documentation searched (classification system followed by Int.Cl ⁷ C09C3/10, B41J2/01	Classification symbols)	
inc. c1		•
	included in the	fields searched
Documentation searched other than minimum documentation to the education of Jitsuyo Shinan Koho 1922–1996	xtent that such documents are included in all Toroku Jitsuyo Shinan Koho Jitsuyo Shinan Toroku Koho	
KOKAL DICOUVO DIMIMI		
Electronic data base consulted during the international search (name	or data dase and, whole processes, seemen	· .
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category* Citation of document, with indication, where	e appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X JP 2000-239392 A (Mikuni S	hikiso Kabushiki	1-33 1-33
v Kaisha).	•	1 33
05 September, 2000 (05.09.0 Claims; Par. Nos. [0018] to	[0046], [0058] to	
[0059]		·
(Family: none)		1-18,24-33
X JP 2002-167536 A (Mitsubis Y 11 June, 2002 (11.06.02),		1-33
Claims; Par. Nos. [0030] to	o [0041], [0050] to	'
1 room11 room11 to 100911	US 2002-19458 A	
& US 2003-166742 A		
		•
1		
Listed in the continuation of Box C	See patent family annex.	
Further documents are listed in the continuation of Box C. * Special categories of cited documents:	"T" later document published after the	international filing date or priori
"A" document defining the general state of the art which is not consider to be of particular relevance	date and not in conflict with the app the principle or theory underlying th	E III 4 CHILLOIN
"E" earlier application or patent but published on or after the internation	step when the document is taken ale	one
"1" document which may throw doubts on priority claim(s) or which i cited to establish the publication date of another citation or other	er "Y" document of particular relevance; il	he claimed invention cannot be
special reason (as specialed) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other me	ans combined with one or more other st being obvious to a person skilled in	the art
"P" document published prior to the international filing date but later the the priority date claimed	"&" document member of the same pate	ent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international s 01 June, 2004 (01	search report
13 May, 2004 (13.05.04)	01 June, 2004 (01	
Cal. IGAI	Authorized officer	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		
	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/005216

	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Category* X Y	JP 2001-348518 A (Sharp Corp.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claims; Par. Nos. [0098] to [0109], [0138] to [0150] (Family: none)	1-18,24-27, 29-33 1-33
Y	JP 2003-34071 A (Eastman Kodak Co.), 04 February, 2003 (04.02.03), Claims; Par. Nos. [0035] to [0040], [0055] to [0058] & EP 1270251 A2 & US 6533408 B	1-33
P,X .	JP 2003-213164 A (Fuji Shikiso Kabushiki Kaisha), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims; Par. Nos. [0018] to [0046], [0058] to [0059]	1-3,6-10, 14-18,24-33 5,11-13, 19-23
	(Family: none)	
• .		
	·	
	·	
	·	



特許庁審査官(権限のある職員)

山田 泰之

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

8720

4 V

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2004年1月)

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915

国際調査機関の名称及びあて先

13, 05, 2004



	関連すると認められる文献	関連する
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP 2001-348518 A (シャープ株式会社) 2001.12.18 特許請求の範囲、【0098】-【0109】【0138】-【0150】 (ファミリーなし)	1-18, 24-27 29-33 1-33
Y	JP 2003-34071 A (イーストマン コタ゛ック カンハ゜ニー) 2003.02.04 特許請求の範囲、【0035】 - 【0040】【0055】 - 【0058】 & EP 1270251 A2 & US 6533408 B	1-33
PX	JP 2003-213164 A (富士色素株式会社) 2003.07.30 特許請求の範囲、【0018】-【0046】【0058】-【0059】	1-3, 6-10, 14-18, 24-33
PA	(ファミリーなし)	5, 11–13, 19–23
	·	
	·	

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
\square image cut off at top, bottom or sides
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
\square reference(s) or exhibit(s) submitted are poor quality
☐ OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.